

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-317104

(43)Date of publication of application : 02.12.1998

(51)Int.Cl.

C22C 38/00

C21D 8/00

C22C 38/58

(21)Application number : 09-127656

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 16.05.1997

(72)Inventor : NAKAZAWA TAKANORI  
KIHIRA HIROSHI

## (54) AUSTENITIC STAINLESS STEEL EXCELLENT IN INTERGRANULAR STRESS CORROSION CRACK RESISTANCE ANT ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the austenitic stainless steel excellent in intergranular stress corrosion resistance by heating a stainless steel to a specified temp., subjecting to rolling or forging, solution treatment, then heat treatment at a specified temp. for a prescribed time and cooling at a specified cooling rate.

**SOLUTION:** A stainless steel ingot, which contains, by weight, 0.030-0.080% C,  $\leq 3.0\%$  Si,  $\leq 3.0\%$  Mn,  $\leq 0.03\%$  P,  $\leq 0.15\%$  N, 6-16% Ni, 15-22% Cr or/further  $\leq 3.0\%$  Mo, is subjected to reduction at  $\geq 10\%$  draft at a finish temp. of  $\geq 950^\circ\text{C}$  and is made into a steel slab. The steel slab is heated for  $\geq 2\text{ hr}$  at  $1100-1300^\circ\text{C}$  and is rolled or forged, successively, after solution treatment and then heated at  $550-800^\circ\text{C}$  and  $1000-1100^\circ\text{C}$  for a prescribed time, is cooled in hot water at a cooling rate of  $\geq 3^\circ\text{C/sec}$ . A Cr concentration in a crystal grain boundary and within  $0.01\text{ }\mu\text{m}$  both side is regulated to 1.3 times of a Cr average concentration of the whole steel. A Cr enriched layer is formed on a crystal grain boundary, the generation of intergranular stress corrosion crack is prevented.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-317104

(43) 公開日 平成10年(1998)12月2日

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 2 2 C 38/00

3 0 2

C 2 2 C 38/00

3 0 2 Z

C 2 1 D 8/00

C 2 1 D 8/00

E

C 2 2 C 38/58

C 2 2 C 38/58

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平9-127656

(22) 出願日

平成9年(1997)5月16日

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72) 発明者 中澤 崇徳

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(72) 発明者 紀平 寛

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

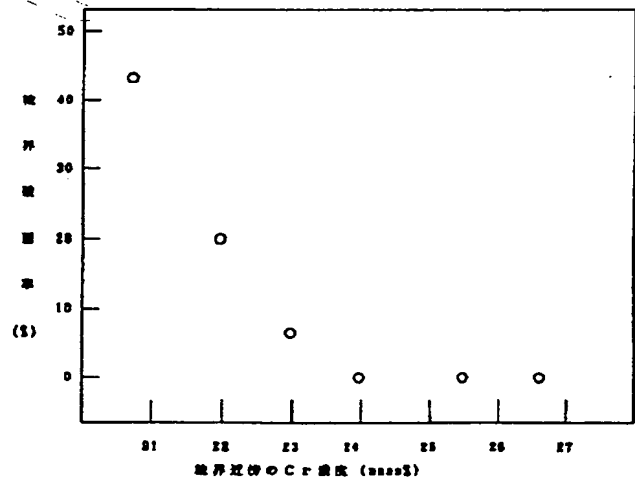
(74) 代理人 弁理士 田村 弘明 (外1名)

(54) 【発明の名称】 耐粒界応力腐食割れ性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、耐応力腐食割れ性の優れたオーステナイト系ステンレス鋼およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 結晶粒界近傍のCr欠乏層形成の抑制を目的として、あらかじめ粒界近傍に鋼材全体平均の1.3倍以上のCr濃化層を形成させることにより、耐粒界応力腐食割れ性に優れたステンレス鋼を提供する。また、この鋼の製造方法として、950℃以上で10%以上圧下した鋼片を1100℃から1300℃の温度範囲で加熱し、Crを均質化し、鍛造あるいは圧延により鋼板とした後、炭化物析出処理時間と溶体化処理時間を制御することにより粒界近傍のCr濃度を高める方法を提供する。



(2)

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 重量%で、

C : 0.030~0.080%、

Si : 3.0%以下、

Mn : 3.0%以下、

P : 0.03%以下、

N : 0.15%以下、

Ni : 6~16%、

Cr : 15~22%

を含有し、残部がFeおよび不可避不純物からなり、粒  
界および粒界の両側0.01μm以内におけるCrの濃  
度が平均値の1.3倍以上であることを特徴とする、耐  
粒界応力腐食割れ腐食性に優れたオーステナイト系ス  
テンレス鋼。

【請求項2】 請求項1記載のステンレス鋼にさらに、  
重量%でMo : 3.0%以下を含有することを特徴とす  
る請求項1記載の耐粒界応力腐食割れ性に優れたオース  
テナイト系ステンレス鋼。

## 【請求項3】 重量%で、

C : 0.030~0.080%、

Si : 3.0%以下、

Mn : 3.0%以下、

P : 0.03%以下、

N : 0.15%以下、

Ni : 6~16%、

Cr : 15~22%

を含有する鋼塊あるいは連続铸造鑄片を、仕上げ温度9  
50℃以上で10%以上の圧下を加えることにより製造  
した鋼片を1100~1300℃の範囲で2時間以上加  
熱した後、圧延あるいは鍛造し、溶体化熱処理を施した  
後、550~800℃の範囲において式1に規定される  
時間・ $t_1$ 以上加熱した後、1000~1100℃の範  
囲で式2に規定される時間・ $t_2$ の80~100%の時  
間加熱した後、3℃/sec以上の冷却速度にて冷却する  
ことを特徴とする耐粒界応力腐食割れ性に優れたオース  
テナイト系ステンレス鋼の製造方法。

式1 :  $t_1 = -0.04T + 32.2$ 式2 :  $t_2 = -0.009T + 10$ ただし、 $t_1$ 、 $t_2$  : 時間 (hr)、T : 温度 (℃)

【請求項4】 請求項3記載の鋼塊あるいは鑄片に、さ  
らに重量%でMo : 3.0%以下を含有することを特徴  
とする請求項3記載の耐応力腐食割れ性に優れたオース  
テナイト系ステンレス鋼の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は耐粒界応力腐食割れ  
性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼およびその製  
造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 高温高圧水中環境等で使用されるオース

2

テナイト系ステンレス鋼においては、耐粒界応力腐食割  
れ性が重要視される。この粒界腐食は、粒界へのCr系  
炭化物析出にともなうCrの欠乏層により生じることが  
知られている。このため、この炭化物の析出を防止する  
には、例えばステンレス鋼便覧（平成7年1月24日発  
行）の269ページ「4）高温水」の部分に示されてい  
るように、炭素（C）量を低減することが有効とされて  
いる。

【0003】 しかしながら、Cのオーステナイト系ス  
テンレス鋼中への固溶度は極めて小さく、例えば600℃  
では数ppmにすぎない。現行の工業規模での精錬技術で  
はC量を0.01%以下にすることは困難であるため、  
わずかではあるが600℃においても過飽和なCが存在  
することになる。したがって、熱処理後の冷却中あるいは  
溶接時に粒界にCr系炭化物の析出が生じる可能性が  
残る。これは粒界近傍にCrの欠乏層を形成することに  
つながるものであり、材料の寿命に制限を加える要因と  
なる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 このように従来鋼は、  
熱処理後の冷却中あるいは溶接時に粒界にCr系炭化物  
の析出を生じ、Cr欠乏による粒界応力腐食割れの可能  
性を残すものである。本発明はこのような従来の問題点  
を解消するものであり、溶接等による加熱にともなうC  
r欠乏の形成を抑制できる耐粒界応力腐食割れ性に優れ  
たオーステナイト系ステンレス鋼およびその製造方法を  
提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 上記の原因は、鋼中に存  
在するCが熱処理後の冷却中あるいは溶接時に結晶粒界  
にCr系炭化物として析出することに関係している。す  
なわち、粒界に析出するCr系炭化物は粒界近傍にCr  
欠乏層を形成し、粒界応力腐食の原因となることが知ら  
れている。このためC量を低減し析出を抑制することが  
行われている。しかしながら、ステンレス鋼の低C化に  
は限界があり、VOD等の真空精錬技術の発達によりC  
量は大幅に低減されてきたものの、数ppmと言われている。  
EB溶解等の手段により極低C化することは可能で  
あるが、著しく高い費用を要するので通常の製造工程に  
おいて600℃におけるCの溶解度以下にすることは不  
可能である。

【0006】 本発明者等は粒界に析出したCr炭化物の  
固溶過程を調査した。その結果、溶体化温度での加熱に  
よりCr炭化物が消滅するが保持時間が短い場合には粒  
界および粒界近傍のCr濃度が高いことを見出した。こ  
の理由は、Cに比べCrの拡散が遅いためCr炭化物の  
固溶後もその近傍にCrが残留するためであると考えら  
れる。このような粒界および粒界近傍にCrが濃化した  
材料の炭化物析出温度域への加熱による粒界応力腐食割  
れ性を調査した。すなわち、0.045%C-0.6%

(3)

3  
Si-0.9%Mn-0.015%P-0.001%S-9.2%Ni-18.5%Cr-0.041%N系の粒界近傍のCr濃度を変化させた試料を用い、600℃、1時間の加熱処理によりCr炭化物を粒界に析出させた後、その粒界応力腐食割れ性を調査した。図1は粒界近傍のCr濃度と300℃高温水中における粒界応力腐食割れ性の関係を示したもので、粒界近傍のCr濃度が24%以上で粒界応力腐食割れが生じないことがわかる。これは、粒界近傍にCrが濃化している場合にはその後の加熱によるCr炭化物析出によるCr欠乏層の形成が抑制されるためと考えられる。

【0007】このような粒界近傍へのCr濃化層の形成\*

(1) 重量%で、

C : 0.030~0.080%、

Mn : 3.0%以下、

N : 0.15%以下、

Cr : 15~22%、

必要に応じて、

Mo : 3.0%以下

を含有し、残部がFeおよび不可避不純物からなり、粒界および粒界の両側0.01μm以内におけるCrの濃度が平均値の1.3倍以上であることを特徴とする、耐※

(2) 重量%で、

C : 0.030~0.080%、

Mn : 3.0%以下、

N : 0.15%以下、

Cr : 15~22%、

必要に応じて、

Mo : 3.0%以下

を含有し、残部がFeおよび不可避不純物からなるステンレス鋼の鋼塊あるいは連続铸造铸片を、仕上げ温度950℃以上で10%以上の圧下を加えることにより製造した鋼片を1100~1300℃の範囲で2時間以上加熱した後、圧延あるいは鍛造し、溶体化熱処理を施した後、550~800℃の範囲において式1に規定される時間・ $t_1$ 以上加熱した後、1000~1100℃の範囲で式2に規定される時間・ $t_2$ の80~100%の時間加熱した後、3℃/sec以上の冷却速度にて冷却することを特徴とする耐粒界応力腐食割れ性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼の製造方法。

式1 :  $t_1 = -0.04T + 32.2$

式2 :  $t_2 = -0.009T + 10$

ただし、 $t_1$ 、 $t_2$  : 時間 (hr)、T : 温度 (℃)

【0009】

【発明の実施の形態】 先ず本発明の成分系において、Cは析出熱処理により結晶粒界にCr炭化物として析出し、その後の溶体化処理により粒界およびその近傍にCr濃度の高い領域を形成するために必要な元素であり、そのためには0.030%以上必要である。一方、多量の添加は炭化物の固溶を困難にするため望ましくないた

4  
\*はCr炭化物の粒界析出処理とその後の溶体化熱処理を調整することにより制御することができることを見出した。すなわち、十分な量のCr炭化物を粒界に先ず析出させ、その後、溶体化熱処理条件をCr炭化物は固溶させるがCr濃化域が残留する範囲に制御することである。さらに、全粒界にわたり均一にCr濃化部を形成するためにはCr濃度の変動を小さくしておく必要があるが、これは凝固組織の破壊と鋼片の均質化熱処理の組み合わせにより達成できる。

【0008】 本発明は、以上のような知見に基づいてなされたものであって、その要旨とするところは、以下の通りである。

Si : 3.0%以下、

P : 0.03%以下、

Ni : 6~16%、

※粒界応力腐食割れ腐食性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼。

Si : 3.0%以下、

P : 0.03%以下、

Ni : 6~16%、

め上限を0.080%とした。

【0010】 次に、SiおよびMnはいずれも脱酸材として必要であるが、Siは2.0%を越えて過剰に存在すると、また、Mnは3.0%を越えて過剰に存在すると熱間加工性を損なうことから前者は2.0%以下、後者は3.0%以下とした。

【0011】 Pは粒界に偏析する傾向のある元素であり、粒界の耐食性を損なう可能性があるため、その上限を0.03%とした。

【0012】 Niはオーステナイト生成元素として必須の元素であり、フェライト形成元素であるCr量に対し成分平衡上オーステナイト組織にするための必要量は6%から16%の範囲である。

【0013】 またCrは耐食性を向上させる元素であり、そのためには15%以上を必要とするが、22%を越えると繰り返し溶接等の高温加熱による脆化が生じるため上限を22%とした。

【0014】 NはCと共にオーステナイト系ステンレス鋼の強化元素である。NはCに比べ溶解度が大きいことから、熱処理後の冷却中あるいは溶接時にも固溶状態で安定して存在できる。したがって、Nを溶解度の範囲内

(4)

5

で使用すれば強化作用が期待でき、かつ窒化物による粒界脆化等も生じないことになる。このような観点からN量の上限を0.15%とした。なお、下限を設けない理由は、用途に応じてN量を変化させて強度を制御するためであるが、通常の工業規模溶製でのレベル0.01%が強いと言えば下限となる。

【0015】Moは耐食性を高める作用のある元素であり、必要に応じて添加する。その際3.0%を越えて添加すると熱間変形抵抗を高めるため圧延あるいは鍛造が困難になる。したがって、含有差せる場合は3.0%以下とした。

【0016】溶接等の再加熱によりCr炭化物が析出した状態においても耐粒界応力腐食割れ性を確保するためにはCr欠乏層の形成を防止する必要がある。そのためにはあらかじめ粒界およびその近傍のCrの濃度を高くする必要がある。その量はCr濃度の平均値の1.3倍以上であれば炭化物の再析出によるCr欠乏層の形成を防止できる。なお、Cr濃度は薄膜試料を用い電子顕微鏡・EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)により測定した値である。

【0017】以上の化学成分範囲の鋼の凝固偏析を軽減するため、先ず鋼塊あるいは連続铸造铸片の凝固組織破壊を目的とする仕上げ温度950℃以上で10%以上の圧下により鋼片を製造する必要がある。この熱間加工は後工程の均質化熱処理を効果的なものとするために不可欠なものである。このようにして製造された鋼片を圧延あるいは鍛造する前に、高温で加熱することによりCrの成分偏析を軽減する必要がある。このために必要な熱処理は1100℃以下では十分な拡散効果がえられないため1100℃を下限とし、一方、1300℃を越える温度での加熱はデルタフェライト相の増加をまねき、かえって成分変動を拡大させることになるため1300℃を上限とした。また、加熱時間については2時間未満では十分な均質化が行えないため、2時間以上とした。

【0018】粒界および粒界近傍のCr濃度を高めるための処理として、先ずCr炭化物の析出のために550～800℃の範囲で式1に示す時間以上の加熱が必要で

6

ある。なお、550℃以下では拡散が遅いため、また、800℃以上でもCの過飽和度が小さくなるため、十分な量の析出が得られない。次に、Cr炭化物の固溶処理として100～1100℃で式2に示す時間の80～100%の時間での加熱が必要である。すなわち、1000℃以下では未固溶の炭化物が残留し、1100℃以上ではCrの拡散が活発となりCr濃化層が消滅するため、また、保持時間が短いと炭化物が残留し、長いとCr濃化層が消滅するため、この温度範囲に制限する必要がある。

【0019】以上説明したような化学組成範囲ならびに製造方法に基づく本発明鋼は、各種電気炉等による製鋼を行った後、通常の造塊あるいは連続铸造により鋼塊あるいは铸片とし、圧延あるいは鍛造することにより鋼片とした後に、均質化熱処理を行い、圧延あるいは鍛造し各種形状の鋼材として使用に供されるものである。以下に本発明の効果を実施例に基づいてさらに具体的に示す。

【0020】

【実施例】表1に供試材鋼の化学成分を示す。また、表2に鋼片製造時の圧下率、鋼片の均質化熱処理条件、炭化物析出熱処理、溶体化熱処理条件、粒界近傍のCr濃度、および、これらの試料に600℃、1時間の熱処理を施した後、平行部直径：3mm、標点間距離：20mmの低速度引張試験片を採取し、300℃の高温水中で試験した結果を示す。

【0021】これらの特性調査結果から明かなように、本発明例は比較鋼に比べ耐粒界応力腐食割れ性が優れたものである。これに対し、比較例においては、例えば合金番号8は炭化物析出処理温度が低いため、また、合金番号11は析出処理温度が高いため、いずれも十分な粒界近傍のCr濃化が達成できず粒界割れが発生している。合金番号9は溶体化処理温度が低いため、また、合金番号10は高いため、粒界近傍のCr濃化が不十分となりやはり粒界割れを生じている。

【0022】

【表1】

(5)

| 合金<br>番号 | 化 学 成 分 (重量%) |     |     |       |      |      |       |     |
|----------|---------------|-----|-----|-------|------|------|-------|-----|
|          | C             | Si  | Mn  | P     | Ni   | Cr   | N     | Mo  |
| 1        | 0.042         | 0.6 | 1.0 | 0.023 | 10.8 | 19.5 | 0.025 | —   |
| 2        | 0.035         | 0.5 | 1.0 | 0.015 | 11.5 | 20.4 | 0.047 | —   |
| 3        | 0.051         | 1.6 | 2.1 | 0.022 | 9.5  | 18.8 | 0.051 | —   |
| 4        | 0.042         | 0.7 | 0.9 | 0.010 | 12.8 | 20.5 | 0.114 | 2.3 |
| 5        | 0.050         | 0.4 | 1.2 | 0.007 | 15.1 | 21.4 | 0.084 | 2.2 |
| 6        | 0.074         | 1.1 | 1.3 | 0.008 | 8.1  | 17.0 | 0.132 | —   |
| 7        | 0.055         | 0.8 | 0.8 | 0.017 | 10.5 | 19.0 | 0.095 | 1.5 |
| 8        | 0.057         | 0.5 | 0.8 | 0.022 | 10.7 | 18.8 | 0.092 | —   |
| 9        | 0.042         | 0.6 | 1.5 | 0.014 | 8.9  | 18.2 | 0.088 | 1.8 |
| 10       | 0.055         | 0.7 | 2.1 | 0.017 | 12.4 | 20.5 | 0.080 | 2.4 |
| 11       | 0.061         | 0.5 | 0.9 | 0.020 | 11.5 | 19.2 | 0.103 | —   |

【0023】

【表2】

(6)

9

10

|      | 合金番号 | 製 造 条 件        |           |        |        |        |        |        | 粒界近傍のCr濃度 (%) | 300℃高温水中の低速度引張試験における粒界破面率 (%) |
|------|------|----------------|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|---------------|-------------------------------|
|      |      | 鋼片の製造時の圧下率 (%) | 鋼片の均質化熱処理 |        | 析出熱処理  |        | 液体化熱処理 |        |               |                               |
|      |      |                | 温度 (℃)    | 時間 (h) | 温度 (℃) | 時間 (h) | 温度 (℃) | 時間 (h) |               |                               |
| 本発明例 | 1    | 23             | 1250      | 6      | 600    | 8      | 1050   | 0.4    | 27.3          | 0                             |
|      | 2    | 30             | 1250      | 4      | 700    | 5      | 1030   | 0.7    | 30.6          | 0                             |
|      | 3    | 25             | 1200      | 6      | 650    | 6      | 1080   | 0.4    | 26.5          | 0                             |
|      | 4    | 40             | 1150      | 15     | 760    | 3      | 1050   | 0.4    | 32.8          | 0                             |
|      | 5    | 30             | 1250      | 6      | 570    | 10     | 1020   | 0.8    | 29.2          | 0                             |
|      | 6    | 20             | 1200      | 10     | 600    | 7      | 1080   | 0.25   | 25.5          | 0                             |
|      | 7    | 15             | 1250      | 8      | 650    | 5      | 1050   | 0.5    | 28.6          | 0                             |
| 比較例  | 8    | 30             | 1200      | 5      | 500    | 25     | 1050   | 0.4    | 20.7          | 60                            |
|      | 9    | 20             | 1000      | 16     | 650    | 8      | 950    | 1.4    | 20.9          | 50                            |
|      | 10   | 15             | 1200      | 8      | 650    | 8      | 1150   | 0.3    | 22.8          | 30                            |
|      | 11   | 20             | 1250      | 10     | 900    | 1      | 1050   | 0.5    | 21.9          | 35                            |

【0024】

【発明の効果】以上述べた如く、本発明鋼は鋼片の加熱処理および炭化物の析出・固溶処理により優れた耐粒界応力腐食割れ性を有する材料となっており、高温水中等で使用される耐食材料として工業的に極めて有効なもの

である。

【図面の簡単な説明】

【図1】粒界応力腐食割れに及ぼす粒界近傍Cr濃度の影響を示す図である。

【図1】

